Über β- und π-Chlorcamphersulfoxyd und die Konstitution der Reychlerschen Camphersulfonsäure.

Inaugural-Dissertation

der

mathematischen und naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Kaiser Wilhelms-Universität Strassburg

zur

Erlangung der Doctorwürde

vorgelegt von

Richard Stüsser
aus Hellenthal (Rheinprovinz).

Berlin 1913.

Buchdruckerei A. W. Schade
Schulzendorferstr. 26.

Nachstehende Arbeit wurde im Chemischen Institut der Universität Straßburg auf Veranlassung und unter Leitung des

Herrn Professor Dr. Edgar Wedekind

ausgeführt. Herrn Professor Dr. E. Wedekind sage ich meinen aufrichtigsten Dank für seine jederzeit liebenswürdige Unterstützung.

Ebenso erlaube ich mir,

Herrn Professor Dr. Johannes Thiele

für sein Wohlwollen und Entgegenkommen zu danken.

Meiner lieben Mutter

und dem

Andenken meines teuren Vaters

in Dankbarkeit.

Inhaltsverzeichnis.

Seite

I. Einleitung 7

Die Versuche von D. Schenk über die Einwirkung von Pyridin auf β-Camphersulfochlorid 7

II. Theoretischer Teil 9

a) Konstitutionsbestimmung der Reychlerschen Camphersulfonsäure 9

b) Konstitutionsbestimmung des Dinitrochlorcamphers 15

c) Konstitutionsbestimmung des β-Chlorcamphersulfoxyds . . . 16

d) Racemisches β-Chlorcamphersulfoxyd 22

e) π-Chlorcamphersulfoxyd und seine Derivate 23

f) Über den Mechanismus der Tertiärbasenreaktion 24

g) Versuche zur Darstellung von 9-Fluorensulfochlorid 25

III. Experimenteller Teil 27

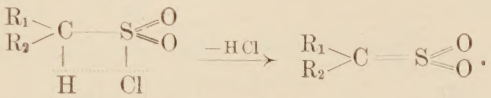
1. Darstellung von β-Chlorcamphersulfoxyd 27
2. Oxydation des β-Chlorcamphersulfoxyds zu Ketopinsäure . . 28
3. Isolierung der Ketopinsäure bei der Darstellung des Dinitrochlorcamphers 28
4. Phenylhydrazon der Ketopinsäure 29
5. Versuche zur Kohlendioxydabspaltung aus Ketopinsäure . . . 29
6. Reduktion von β-Chlorcamphersulfoxyd 30
7. Behandlung von β-Chlorcamphersulfoxyd mit Wasserdampf . . 30
8. Darstellung von Dinitrochlorcampher 31
9. Hydrolyse des Dinitrochlorcamphers 31
10. Reduktion des Dinitrochlorcamphers 32
11. Verseifen von Ketopinsäurenitril 33
12. Darstellung von π-Chlorcamphersulfoxyd 33
13. Phenylhydrazon des π-Chlorcamphersulfoxyds 34
14. Oxydation von π-Chlorcamphersulfoxyd zu Isoketopinsäure . . 34
15. Phenylhydrazon der Isoketopinsäure 35
16. Einwirkung von Salpetersäure auf π-Chlorcamphersulfoxyd . . 35
17. Tabelle der polarimetrischen Konstanten 35
18. Versuche zur Darstellung von 9-Fluorensulfochlorid 36
19. Darstellung von 2-Fluorenmonosulfonsäure 37

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548002_0103

Einleitung.

Carbonsäurechloride spalten mit tertiären Basen Salzsäure ab unter Bildung von Ketenen[1]), die sich dabei aber sofort polymerisieren. Diese Reaktion versuchte D. Schenk[2]) auf Sulfochloride anzuwenden, um dadurch die den Ketenen entsprechenden Sulfene oder deren Polymerisationsprodukte zu erhalten. Er dachte sich die Reaktion folgendermaßen:



Sulfochlorid Sulfen

Während bei Anwendung von Benzylsulfochlorid ein schwefelfreies Produkt, nämlich Stilben entstand, fand er bei Anwendung von Reychlerschem Camphersulfochlorid einen anormalen Reaktionsverlauf insofern, als nur die Hälfte des Halogens aus dem Sulfochlorid abgespalten wurde. Zur Hälfte fand er die angewendete Base als camphersulfonsaure Base wieder, während die eine Hälfte des Camphersulfochlorids in eine Verbindung übergegangen war, die um die Bestandteile des Wassers ärmer ist als das Sulfochlorid, also die Formel $C_{10}H_{15}SO_3Cl$ minus $1\,H_2O$ besitzt. Schenk nannte diese Verbindung Dehydrochlorcamphersulfoxyd[3]) und erteilte ihr die untenstehende Konstitutionsformel II[4]). In dieser ist ein Sauerstoffatom der Sulfogruppe mit je einem Wasserstoffatom der Kohlenstoffatome 5 und 6 des Camphermoleküls[5]) als Wasser ausgetreten. Bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf dieses Kondensationsprodukt erfolgte mit der Hydrazonbildung gleichzeitig Chlorwasserstoffabspaltung. Dem dabei

[1]) E. Wedekind, A. **318**, 98 ff.; Dennstedt und Zimmermann, B. **19**, 76; Häussermann, Diss., Tübingen 1902; Weißwange, Diss., Tübingen 1904.

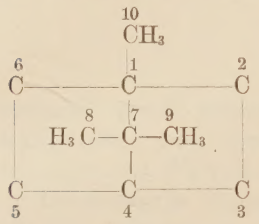
[2]) Diss, Tübingen 1908; E. Wedekind und D. Schenk, B. **44**, 198.

[3]) In der vorliegenden Arbeit wird diese Verbindung Chlorcamphersulfoxyd genannt.

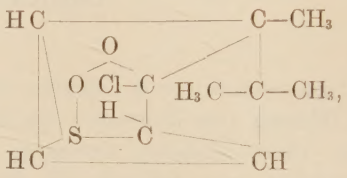
[4]) a. a. O. 28.

[5]) s. Formelschema I. Aschan, Alicycl. Verbindungen **1905**, S. 947. Dieses Schema gilt für alle folgenden Betrachtungen.

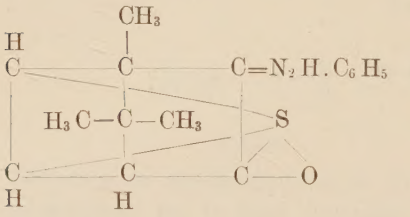
entstehenden »Hydrazon« schreibt Schenk[1]) die Formel III zu. Beim Erwärmen des Dehydrochlorcamphersulfoxyds mit verdünnter Salpetersäure erhielt Schenk[2]) einen Dinitrochlorcampher, für den er die Formel IV aufstellte:



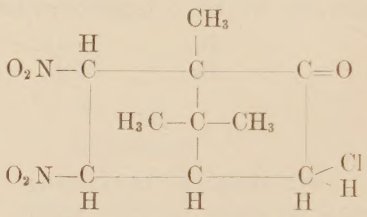
I.



II.



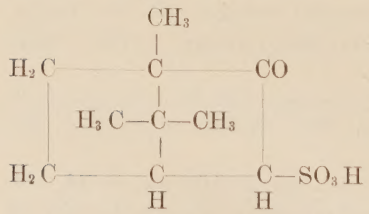
III.



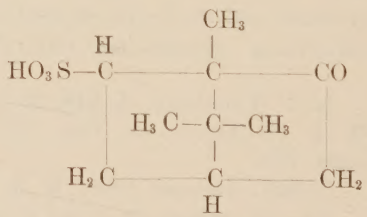
IV.

Die obigen von Schenk aufgestellten Formeln sind sehr unsicher und bedurften einer Revision. Dieser Aufgabe habe ich mich auf den Vorschlag von Hrn. Prof. Dr. E. Wedekind hin unterzogen und zugleich Versuche angestellt, um das für die Sulfenbildung günstig erscheinende 9-Fluorensulfochlorid darzustellen.

Die Frage über die Konstitution des Dehydrochlorcamphersulfoxyds hängt aufs engste zusammen mit derjenigen über die Konstitution der Reychlerschen Camphersulfonsäure. Aus der Literatur ergab sich, daß diese noch nicht sicher festgestellt war. Während Reychler die Formel V aufstellte, nehmen Armstrong und Lowry die Formel VI an.



V.



VI.

[1]) a. a. O. 29. [2]) a. a. O. 33.

Theoretischer Teil.

a) Konstitutionsbestimmung der Reychlerschen Campher-sulfonsäure.

Die Konstitution der Reychlerschen Camphersulfonsäure war bis jetzt noch unbestimmt. Reychler[1]) selbst bezeichnete sie als α-Sulfonsäure, doch ist diese Annahme unhaltbar, wie schon Armstrong und Lowry[2]) zeigten und zwar hauptsächlich aus folgenden Gründen:

1. Die Reychlersche Camphersulfonsäure gibt nicht, wie die α-Verbindungen des Camphers, bei der Oxydation Campher-säure.

2. Der aus dem Bromid dieser Sulfonsäure dargestellte Brom-campher gibt bei der Oxydation Bromcamphersäure.

3. Bei der Oxydation dieses Bromids entsteht auch Iso-camphoronsäure.

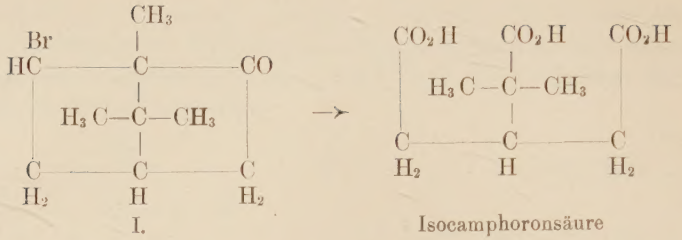
Die Entstehung der Isocamphoronsäure läßt nach Armstrong und Lowry[2]) nur die zwei Möglichkeiten der Bindung des Broms und somit auch der Sulfogruppe[3]) an Kohlenstoffatom 6 (Formel I) oder Kohlenstoffatom 10 (Formel II) bestehen.

---

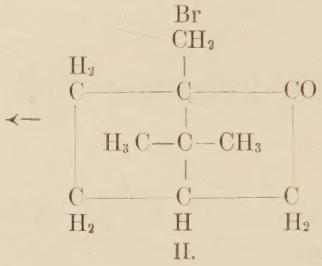
[1]) Bl. **1898**, I, 3. Ser. 19, 120 ff.

[2]) Ch. Soc. **81**, I, 1469 ff.

[3]) Da bei der Darstellung des Bromcamphers aus Camphersulfobromid das Bromatom an die Stelle des Schwefels tritt, so ist mit der Bestimmung der Stellung des Broms im Bromcampher auch die Stellung des Schwefels in der Camphersulfonsäure bestimmt.



I. Isocamphoronsäure



II.

Von den obigen beiden möglichen Formeln nehmen Armstrong und Lowry[1]) die Formel I an, weil die Aufspaltung des Campherringes bei der 6-Stellung des Broms erklärlicher ist als bei der 10-Stellung. Sie nennen die Reychlersche Campher-sulfonsäure β-Camphersulfonsäure und ihre Derivate β-Campher-derivate. Schenk[2]) glaubte nach seinen Versuchen die α-Stellung annehmen zu müssen, da er sich die Bildung von Dehydrochlor-camphersulfoxyd bei der β-Stellung der Sulfogruppe nicht erklären konnte; dabei nahm er aber irrtümlich an, daß Armstrong und Lowry mit ihrer β-Stellung die Bindung an Kohlenstoffatom 4 meinten. Ich konnte nun den Beweis liefern, daß sich die Sulfogruppe in der Reychlerschen Camphersulfonsäure am Kohlenstoffatom 10 (s. Formel I in der Einleitung) befindet. Es sei bemerkt, daß trotzdem der Name β-Camphersulfonsäure für die Reychlersche Camphersulfonsäure bestehen bleiben kann, so lange er nicht zweideutig ist, denn das Kohlenstoffatom 10 steht auch in β-Stellung zur Carbonylgruppe des Camphers, und verschiedene Derivate der Reychlerschen Camphersulfonsäure zeigen

---

[1]) Aschan, a. a. O. 965, 178, 184; Ch. Soc. **81**, 1462 ff.; Tieman, B. **29**, 2612; v. Baeyer, B. **29**, 2775.

Die obige Konstitutionsformel der Isocamphoronsäure ist von Tiemann aufgestellt. Nach den Arbeiten von Baeyers kommt ihr eine andere Konstitutionsformel zu, und damit würde der obige Gegengrund 3 fallen. Es sei aber hier nur die Auffassung von Armstrong und Lowry wiedergegeben.

[2]) a. a. O. 19.

die den Gruppen in der β-Stellung zur Carbonylgruppe eigentümlichen Reaktionen.

Behandelt man das nach Schenk dargestellte β-Chlorcampher-sulfoxyd in Sodalösung mit Kaliumpermanganat, so erhält man eine Säure, die mit der von W. S. Gilles und F. F. Renwick[1]) unter Leitung von Armstrong aus Pinenhydrochlorid mit rauchender Salpetersäure dargestellten *d*-Ketopinsäure[2]) $C_{10}H_{14}O_3$ identisch ist (Schmp. 234°). Sie ist jedoch optisch-aktiv und zwar rechts- bezw. linksdrehend, je nachdem man von *d*- oder *l*-Chlorcamphersulfoxyd ausgeht, während genannte Autoren bei Anwendung von aktivem Ausgangsmaterial (*d*-Pinenhydrochlorid) stets die inaktive[2]) Säure erhielten. Sie geben 146° als den Schmelzpunkt[1]) des Phenylhydrazons ihrer inaktiven Säure an, während mein aktives Phenylhydrazon bei 150.5° schmilzt. Nachdem ich aus *l*-Borneol *l*-Campher und daraus über die Reychlersche *l*-Camphersulfonsäure, das *l*-Chlorcamphersulfoxyd und die *l*-Ketopinsäure das *l*-Ketopinsäurephenylhydrazon dargestellt hatte, erhielt ich durch Umkrystallisieren gleicher Mengen der optischen Antipoden das inaktive Phenylhydrazon vom Schmp. 126.5°. Dieser Schmelzpunkt stimmt also nicht mit dem von Gilles und Renwick angegebenen überein. Zur Kontrolle stellte ich die inaktive Ketopinsäure nach Gilles und Renwick dar und fand, daß ihr Phenylhydrazon bei 126° schmilzt und sich als identisch erwies mit dem aus den Antipoden dargestellten. Die obige Angabe von Gilles und Renwick beruht wahrscheinlich auf einem Druckfehler (vermutlich soll es 126° heißen statt 146°).

Es ist also die aus β-Chlorcamphersulfoxyd durch Oxydation entstehende Säure identisch mit der *d*-Ketopinsäure von Gilles und Renwick. Die beiden Autoren haben auch angegeben[3]), daß sie die inaktive Ketopinsäure durch fraktionierte Krystallisation ihres Strychninsalzes in die aktiven Komponenten gespalten haben; jedoch konnte ich keine zahlenmäßige Angabe[4]) darüber in der Literatur finden, so daß eine Identifikation mit Hilfe der polarimetrischen Konstanten nicht möglich war. Gilles und Renwick haben für ihre Ketopinsäure meines Wissens keine Formel aufge-

---

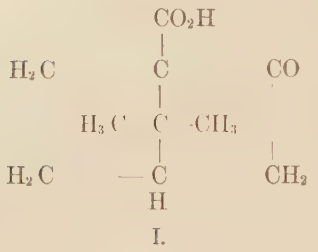
[1]) Ch. Soc. **69**, 1397, 1402. Beilstein I*, 266. C. **1897** II, 550.

[2]) *d*-Ketopinsäure nannten sie die inaktive Säure, weil sie aus dem *d*-Pinenhydrochlorid dargestellt wurde, doch muß diese Bezeichnung für die inaktive Säure fallen gelassen werden, da jetzt die aktiven bekannt sind.

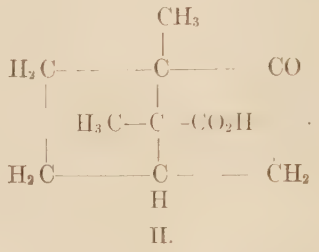
[3]) Proc. Ch. Soc. **182**, 158.

[4]) Meine polarimetrischen Bestimmungen befinden sich weiter unten in einer Tabelle (S. 36).

stellt. Nun kommen für eine einbasische Ketonsäure des Camphers von der Molekularformel $C_{10}H_{14}O_3$, die durch Oxydation von Pinenhydrochlorid entstanden ist, die folgenden beiden Konstitutionsformeln in Betracht:

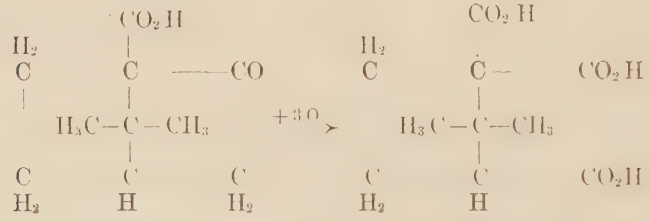


I.

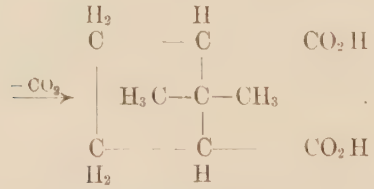


II.

Von diesen muß Formel I für die Ketopinsäure angenommen werden, denn durch Oxydation der Ketopinsäure erhielten Gilles und Renwick[1]) Camphoylsäure (Carboxyapocamphersäure), die das Verhalten der Malonsäure zeigt, indem sie beim Erhitzen Kohlendioxyd abspaltet und in die von Komppa[2]) synthetisch dargestellte Apocamphersäure übergeht, wie aus folgendem Schema zu ersehen ist:



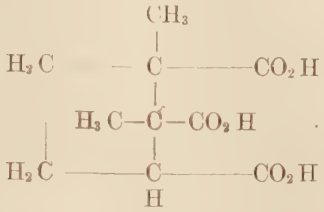
Ketopinsäure — Camphoylsäure



Apocamphersäure

[1]) Proc. Ch. Soc. **182**, 158.
[2]) B. **34**, 2472 [1901].

Hätte die Ketopinsäure die Formel II, so müßte sie bei der Oxydation eine der beiden stereoisomeren Camphotricarbonsäuren liefern von der Formel:



Diese spalten beim Erhitzen kein Kohlendioxyd ab und liefern also auch nicht Apocamphersäure. Sie sind bekannt und nicht identisch mit Camphoylsäure. Auch spricht die Entstehung von Isocamphoronsäure bei der Oxydation von β-Bromcampher (s. o.) gegen Formel II. Zudem nehme ich die Formel II für eine Ketonsäure in Anspruch, die ich durch Oxydation des von mir dargestellten π-Chlorcamphersulfoxyds[1]) erhielt. Diese Säure von der Formel $C_{10}H_{14}O_3$ schmilzt bei 245° und ist nicht identisch mit Ketopinsäure. Der Ketopinsäure kommt also die Formel I zu. Danach ist sie eine β-Ketonsäure: sie erleidet auch die Säurespaltung, wobei Pinophansäure[2]) $C_{10}H_{16}O_4$ entsteht, doch scheint die Ketonspaltung schwierig zu verlaufen, was wahrscheinlich auf die feste Bindung des Carboxyls der Ketopinsäure an das stabile Ringsystem des Camphers oder auf die Zersetzlichkeit des entstehenden Ketons zurückzuführen ist. Ich habe selbst verschiedene Versuche unternommen, um aus der Ketopinsäure Kohlendioxyd abzuspalten. Dadurch müßte ein β-Norcampher und zwar das bekannte campherähnliche *D-d*-Fencho-camphoron[3]) vom Schmp. 109—110° entstehen. Dieses konnte indessen nicht nachgewiesen werden[4]). Die Bildung der Ketopinsäure durch Oxydation von Pinenhydrochlorid[5]) würde sich also wie folgt darstellen:

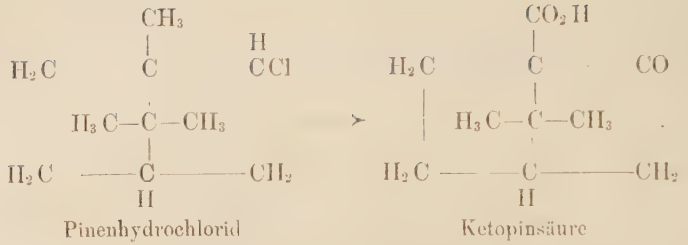
[1]) S. weiter unten bei d.

[2]) Gilles und Renwick, Proc., **176**, 64.

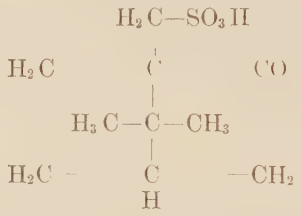
[3]) Wallach, Ann. **300**, 315; **302**, 383.

[4]) Der Umstand, daß die Ketonspaltung bis jetzt nicht mit Sicherheit nachgewiesen wurde, läßt zwar noch eine kleine Unsicherheit für die Konstitution der Ketopinsäure bestehen, doch dürften demgegenüber die Gründe für die oben aufgestellte Konstitutionsformel überwiegen.

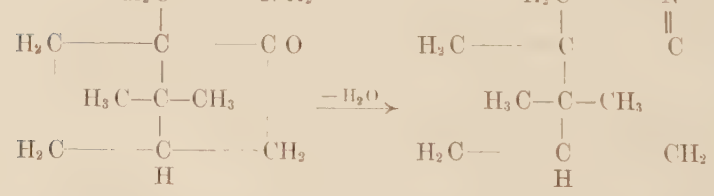
[5]) Die Ausbeute beträgt dabei 15 % (Gilles und Renwick); es finden also dabei noch Nebenreaktionen statt.



In der Ketopinsäure ist nur die Methylgruppe 10 des Camphermoleküls verändert. Da das Schwefelatom bei der Oxydation des Chlorcamphersulfoxyds zu Ketopinsäure aus dem Molekül herausgespalten wird, so muß es in dem Chlorcamphersulfoxyd und somit auch in der Reychlerschen Camphersulfonsäure an das allein veränderte Kohlenstoffatom 10 des Camphermoleküls gebunden sein. Somit ist also bewiesen, daß die Reychlersche Camphersulfonsäure eine 10-Camphersulfonsäure ist von der Formel:



Durch diese Erkenntnis erklärt sich auch die leichte Anhydridbildung des Amids[1]) dieser Sulfonsäure; dabei entsteht nämlich ein Fünfring, wie folgt:



Mit der Bestimmung der Konstitution der Reychlerschen Camphersulfonsäure ist auch die Konstitution der sich von ihr ableitenden Verbindungen festgestellt. Es sind dies hauptsächlich

[1]) Bl. **1898**, I, 3, 19, 124. Ch. Soc. **81**, 1448.

folgende Campherabkömmlinge[1]), deren Konstitution als 10-Derivate sich also aus der vorliegenden Untersuchung ergibt:

1. *d*-β-Camphersulfonsäurechlorid Schmp. 67—68°; $[\alpha]_D + 31.11°$,
2. *l*- » » » 67—68°; $[\alpha]_D - 31.44°$.
3. *d*- » bromid » 93°; $[\alpha]_D + 26°$,
4. *d*- » amid » 132°;
5. Anhydrid von » » » 220°;
6. *d*-β-Camphersulfonsäureoxim » 177—178°;
7. *d*- » phenylhydrazon » 235°;
8. *d*-β-Chlorcampher;
9. *d*-β-Bromcampher » 78°; $[\alpha]_D + 18°$,

(8 und 9 durch Erhitzen der Sulfonsäurehalogenide erhalten)

10. *d*-β-Bromcampheroxim Schmp. 156°;
11. *d*- » säure » 208—210°;

(11 durch Oxydation von 9)

12. Campher-β-thiol Schmp. 66°; $[\alpha]_D + 6°$,

(12 entsteht durch Reduktion von 2)

13. Acetylverbindung von Campher-β-thiol Schmp. 38°;
14. Campher-β-Disulfid Schmp. 224°.

(14 durch Oxydation von 12).

Außerdem kämen noch verschiedene α-Substitutionsprodukte, wie α-Chlor-β-Camphersulfonsäure und deren Derivate, in Betracht.

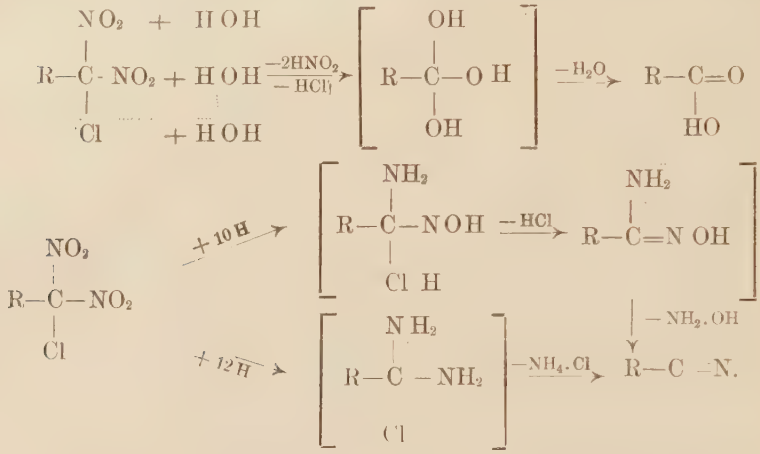
b) Konstitutionsbestimmung des Dinitrochlorcamphers.

Durch Erhitzen mit Wasser oder Kalkmilch im Bombenrohr auf 180° geht Dinitrochlorcampher in Ketopinsäure über. In ihm müssen also die beiden Nitrogruppen und das Chloratom an dasselbe Kohlenstoffatom 10 gebunden sein, da dieses allein von den Kohlenstoffatomen des Camphermoleküls bei der Hydrolyse verändert wurde. Bei der Reduktion mit Zinnchlorür in saurer Lösung geht Dinitrochlorcampher in Ketopinsäurenitril[2]) über, was auch nur möglich ist, wenn die beiden Nitrogruppen an dasselbe Kohlenstoffatom 10 gebunden sind. Das Ketopinsäurenitril (Schmp. 197—198°) ist optisch-aktiv im Sinne des Ausgangsmaterials und kann durch Kochen mit Schwefelsäure in Ketopinsäure übergeführt werden. Als Zwischenprodukt bei der Reduktion kann man einen Diaminochlorcampher annehmen, der durch Abspaltung von Ammoniumchlorid in Nitril übergehen würde, oder ein Amidoxim,

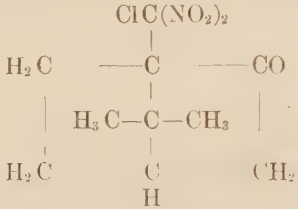
[1]) Vergl. Aschan, Alicycl. Verbind. 1905.

[2]) Dinitrobrommethan geht durch Reduktion in $HCN + NH_3 + HBr + H_2O$ über. (Villiers, Bl. **41**, 282.)

das bei der Nitrilbildung Hydroxylamin[1]) abspaltet. Hydrolyse und Reduktion kann man wie folgt formulieren, wobei R den Campherrest $C_9H_{13}O$ darstellt.



Der Dinitrochlorcampher ist also ein Abkömmling des Dinitrochlormethans von folgender Konstitutionsformel:



Das Verhalten des Dinitrochlorcamphers entspricht auch dem des Dinitrochlormethans[2]), vor allem in seiner Beständigkeit gegen Natronlauge und in der Entwicklung von Stickoxyden beim Erhitzen auf die Zersetzungstemperatur.

c) Konstitutionsbestimmung des β-Chlorcampher-sulfoxyds.

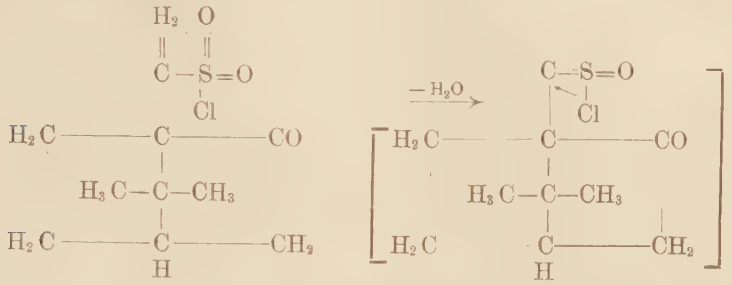
Da das β-Chlorcamphersulfoxyd[3]), wie oben angegeben, durch Oxydation in Ketopinsäure übergeht, in welcher nur das Kohlen-

[1]) In der Reduktionsflüssigkeit kann man Hydroxylamin nachweisen, wenn man die Dämpfe der siedenden alkalischen Reduktionsflüssigkeit, die kein überschüssiges Reduktionsmittel mehr enthalten darf, durch ein mit Fehlingscher Lösung angefeuchtetes Filtrierpapier dringen läßt. Das Papier wird gelb. Es entweichen dabei auch Ströme von Ammoniak.

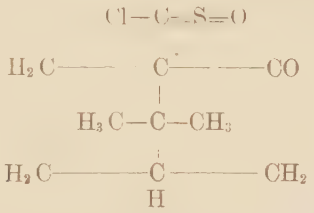
[2]) Beilstein I, 203, 204.

[3]) Schenk stellte bereits fest, daß es monomolekular ist.

stoffatom 10 des Camphermoleküls verändert ist, so muß in ihm die Gruppe SOCl an das Kohlenstoffatom 10 gebunden sein. Es hat sich also die Wasserentziehung im Camphersulfochlorid in der Gruppe $-CH_2SO_2Cl$ vollzogen. Dieser Vorgang läßt sich folgendermaßen formulieren:

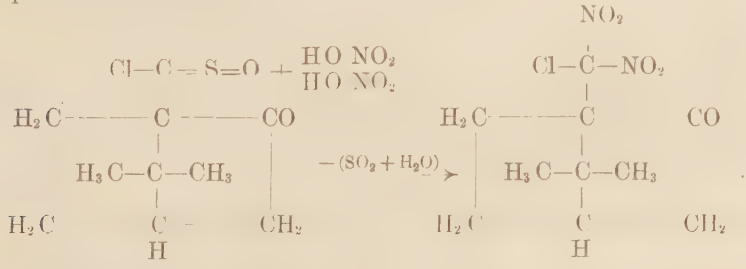


Sulfochlorid — Zwischenprodukt



Chlorsulfoxyd

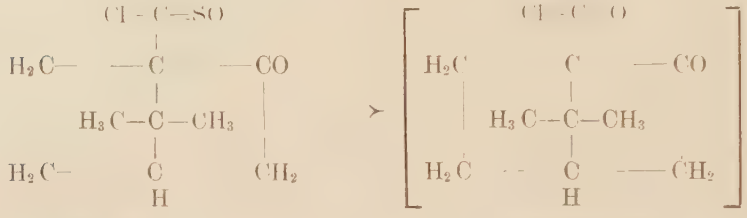
Danach ist das hypothetische Zwischenprodukt nicht beständig und lagert sich sofort in das β-Chlorcamphersulfoxyd um. Diese Auffassung wäre bewiesen, wenn sich der Schwefel unabhängig vom Chlor aus dem Molekül des β-Chlorcamphersulfoxyds abspalten ließe. Dieses geschieht mit verdünnter Salpetersäure, wobei Dinitrochlorcampher entsteht, dessen Konstitution oben bewiesen wurde. Es muß sich also das Chloratom im Chlorcamphersulfoxyd am Kohlenstoffatom befinden, da es sonst mit dem Schwefel[1]) abgespalten worden wäre.



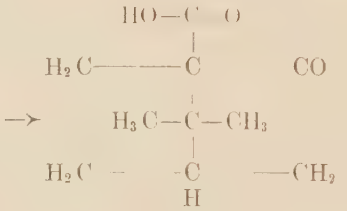
β-Chlorcamphersulfoxyd — β-Dinitrochlorcampher.

[1]) Die Gruppe SO geht dabei in Schwefelsäure über.

Bei dieser Reaktion entsteht gleichzeitig Ketopinsäure infolge der Oxydationswirkung der Salpetersäure. Diese ist, wie der Dinitrochlorcampher, optisch-aktiv im Drehungssinne des Ausgangsmaterials. Die Oxydation des Chlorcamphersulfoxyds kann man wie folgt formulieren:



β-Chlorcamphersulfoxyd . Zwischenprodukt



Ketopinsäure

Schenk[1]) glaubt, eine Ringformel (s. Einleitung Formel II) für das β-Chlorcamphersulfoxyd annehmen zu müssen. Ich halte die Gründe, die er dafür anführt, nicht für stichhaltig. Die obige Formel erscheint infolge der beiden Doppelbindungen, womit der Schwefel an Sauerstoff und Kohlenstoff gebunden ist (>C=S=O), allerdings etwas unwahrscheinlich, da keine Analogien bekannt sind, wenn man von O=S=O absieht. Auch spricht die relative Beständigkeit des Chlorcamphersulfoxyds gegen kaltes Alkali[2]) nicht besonders für die Formel, da es doch danach ein Säurechlorid darstellt, worin der Sauerstoff durch die gleichwertige Gruppe =SO ersetzt ist. Jedoch ist das β-Chlorcamphersulfoxyd nur gegen wäßriges Alkali beständig, während alkoholisches Kali in alkoholischer oder acetonischer Lösung des Sulfoxyds sofort unter starker Erwärmung Kaliumchlorid fallen läßt. Auch Ammoniak reagiert mit der alkoholischen oder ätherischen Lösung des Sulfoxyds sofort, doch konnten dabei, ebenso wie bei der Behandlung mit alkoholischem Kali, keine krystallisierten Derivate des Sulfoxyds erhalten werden. Gibt man zur methylalkoholischen Lösung des β-Chlorcam-

[1]) a. a. O. 27.

[2]) 50-prozentige Kalilauge wirkt in der Kälte selbst bei 8-tägigem Stehen nicht ein, während beim Erwärmen sofort Kaliumchlorid abgespalten wird.

phersulfoxyds methylalkoholisches Kali und alkalische Bleilösung, so entsteht ein rostbrauner Niederschlag, der sich in der Kälte allmählich, beim Erhitzen sofort, dunkler färbt und schließlich schwarz wird. Beim Ansäuern empfindet man deutlich Geruch nach Schwefelwasserstoff. Der Schwefel ist also im Chlorcampher sulfoxyd sehr labil gebunden. Dieses wird ferner dadurch bewiesen, daß sich beim Behandeln des Chlorcamphersulfoxyds mit Wasserdampf im Kühler krystallinischer Schwefel ausscheidet und daß nach viertägigem Stehen der Substanz in methylalkoholischer Lösung mit methylalkoholischem Ammoniak ebenfalls krystallinischer Schwefel[1] ausgefallen war. Auch beim Kochen mit Wasser zersetzt sich das β-Chlorcamphersulfoxyd, und man kann im Wasser schweflige Säure und Salzsäure nachweisen. Für die Formulierung des β-Chlorcamphersulfoxyds als Säurechlorid spricht auch der Umstand, daß beim Kochen seiner alkoholischen Lösung mit Baryumcarbonat ein esterartig riechendes Öl entsteht, das leider nicht krystallisierte und sich zersetzte beim Versuche es zu destillieren. Man kann das Chlorcamphersulfoxyd nach der obigen Formulierung und nach seinem Verhalten auch als Sulfoxyd auffassen, worin die zweiwertige Gruppe >S=O mit beiden Valenzen an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden ist, während bei den bekannten Sulfoxyden die beiden freien Valenzen des Schwefels durch zwei Kohlenstoffatome abgesättigt sind. Es würde dann als β,β-Chlorcamphersulfoxyd zu bezeichnen sein. Für die Formulierung als Sulfoxyd (>S=O) kann man anführen, daß β-Chlorcamphersulfoxyd von 30-prozentigem Wasserstoffsuperoxyd in Eisessig[2]) bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen wird und für das Vorhandensein der Kohlenstoffschwefeldoppelbindung (>C=S<), daß Kaliumpermanganat in Eisessig[3]) nicht das entsprechende Sulfon liefert, sondern diese Doppelbindung sprengt unter Abspaltung von SO als H_2SO_4 und Bildung von Ketopinsäure. Man mag nun das β-Chlorcamphersulfoxyd als Sulfoxyd oder als Chlorid einer unbekannten Säure auffassen, jedenfalls halte ich die obige Formulierung für die einzige, die den Tatsachen entspricht und weise noch darauf hin, wie elegant sich dadurch die Reaktionen erklären, insbesondere auch die Salzsäureabspaltung bei der Phenylhydrazonbildung des β-Chlorcamphersulfoxyds[4]), wobei ein Pyrazolonderivat

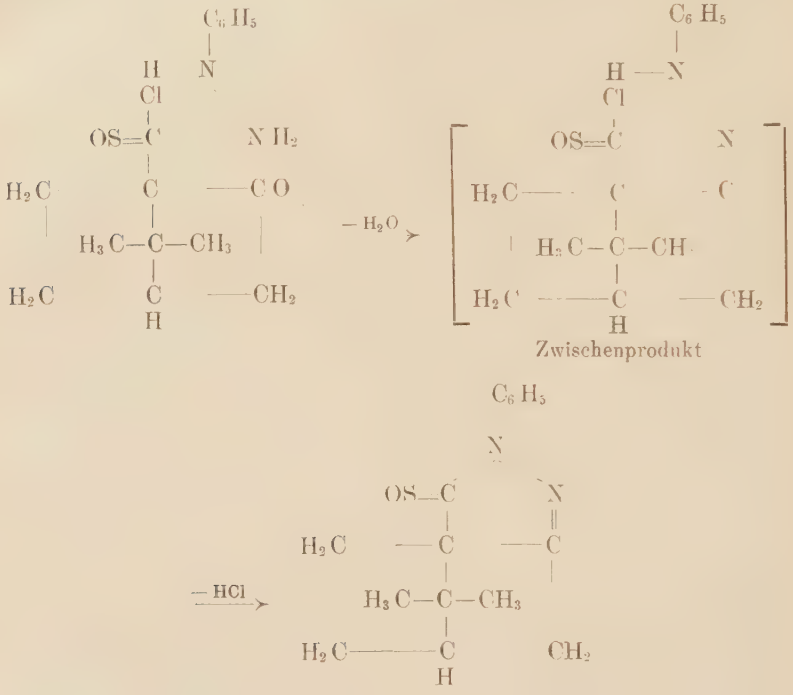
[1]) Die Gruppe >C=S=O zerfällt vielleicht teilweise in > C=O und S.

[2]) Es ist dies die Darstellungsweise von Sulfoxyden aus Sulfiden und Thiolen.

[3]) Darstellungsmethode von Sulfonen und Sulfoxyden.

[4]) S. Einleitung Formel III.

entsteht, in dem der Sauerstoff durch die gleichwertige Gruppe >SO ersetzt ist, wie man aus folgender Darstellung ersieht:



Es sei noch erwähnt, daß das von mir dargestellte π-Chlorcamphersulfoxyd [1]), welches die Gruppe SOCl an einem der inneren Methylkohlenstoffatome enthält, ein normales Phenylhydrazon liefert, ohne dabei Salzsäure abzuspalten; also ist die obige Reaktion durch die leichte Bildungsmöglichkeit eines Fünfrings bedingt.

Es besteht auch ein charakteristischer Unterschied zwischen dem Phenylhydrazon des π-Chlorcamphersulfoxyds und dem Pyrazolonderivat des β-Chlorcamphersulfoxyds in ihrem Verhalten gegen konzentrierte Schwefelsäure, die mit verdünnter Bichromatlösung versetzt ist. Dabei gibt das Phenylhydrazon des π-Chlorcamphersulfoxyds dieselbe weinrote bis violette Färbung wie die Phenylhydrazone der Ketopinsäure und Isoketopinsäure [2]), während das Pyrazolonderivat des β-Chlorcamphersulfoxyds diese Färbung nicht gibt. Zudem ist das Pyrazolonderivat des β-Chlorcamphersulf-

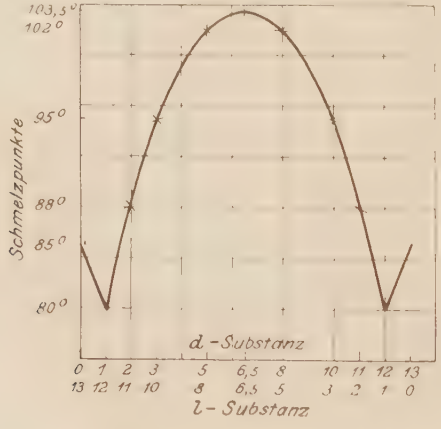
[1]) S. unter e.
[2]) S. unter e.

oxyds amorph, während das Phenylhydrazon des π-Chlorcampher-sulfoxyds sehr schön krystallisiert. Ich gebe schließlich einen Überblick über den genetischen Zusammenhang der erwähnten Verbindungen.

Wenn man die oben aufgestellten Formeln für β-Camphersulfochlorid, β-Chlorcamphersulfoxyd, Dinitrochlorcampher, Ketopinsäurenitril und Ketopinsäure mit einander vergleicht, so findet man, daß sie sich nur durch verschiedene Substituenten an dem Kohlenstoffatom 10 des Camphermoleküls von einander unterscheiden. Der Übergang einer Verbindung in die andere wird also nur durch Veränderung an dem Kohlenstoffatom 10 hervorgerufen und greift nicht auf den Rest des Moleküls über. Das Kohlenstoffatom 10 ist in keiner Verbindung asymmetrisch, also wird bei dem Übergange einer Verbindung in die andere keine neue Asymmetrie gebildet. In gutem Einklange steht damit die Tatsache, daß bei diesen Reaktionen der optische Charakter der Verbindungen beibehalten wird, daß also keine Isomeren gefunden wurden, und daß die Drehwerte[1]) der Reaktionsprodukte entgegengesetzt gleiche sind, je nachdem man von entgegengesetzt gleichdrehender *d*- oder *l*-Substanz ausgeht.

d) Racemisches β-Chlorcamphersulfoxyd.

Durch Umkrystallisieren gleicher Teile *d*- und *l*-β-Chlorcamphersulfoxyd erhält man das inaktive Chlorcamphersulfoxyd. Dieses schmilzt bei 103.5°, also 18.5° höher als die Komponenten (Schmp. 85°). Um festzustellen, ob diese Verbindung eine pseudoracemische Verbindung oder ein echtes Racemat darstellte, wurde die Schmelzpunktskurve des β-Chlorcamphersulfoxyds aufgenommen. Gleiche Mengen der Antipoden wurden in gleichen Volumina Chloroform gelöst und bestimmte, mit der Bürette abgemessene Volumina miteinander gemischt und bei 50° eingedampft. So wurden 9 Mischungen erhalten, deren Mischungsverhältnisse und Schmelzpunkte aus der Figur zu ersehen sind.

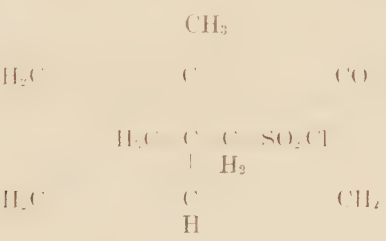


[1]) S. Tabelle.

Die Kurve ist die für die Racemate[1]) charakteristische, insofern als zwei Schmelzpunkte (80°) gefunden wurden, die tiefer (5°) lagen als die der Komponenten. Das inaktive β-Chlorcampher-sulfoxyd vom Schmp. 103.5° muß also als Racemat angesehen werden. Dafür spricht auch der Umstand, daß beim Vermischen von gesättigten Benzollösungen der Antipoden das Racemat unter Temperaturerhöhung auskrystallisiert.

e) π-Chlorcamphersulfoxyd und seine Derivate.

Nachdem ich festgestellt hatte, daß sich die Sulfogruppe in der Reychlerschen Camphersulfonsäure an einem primären Kohlenstoffatom befindet, vermutete ich, daß die besprochene »Tertiärbasenreaktion« den »Methylsulfochloriden« eigentümlich sei und wendete sie deshalb auf das π-Camphersulfochlorid an, dessen Konstitution als 9-Camphersulfochlorid feststeht[2]). Es enthält demnach die Gruppe $-CH_2SO_2Cl$ und hat die folgende Konstitutionsformel:



Beim Behandeln dieses Sulfochlorids mit Pyridin fand ich einen gleichen Reaktionsverlauf wie beim β-Camphersulfochlorid und isolierte das π-Chlorcamphersulfoxyd, das genau so aussieht, wie β-Chlorcamphersulfoxyd, aber bei ca. 190° unter Braunfärbung schmilzt (β-Chlorcamphersulfoxyd schmilzt bei 85°). Die Analyse gibt auch die gleiche Zusammensetzung, nämlich $C_{10}H_{15}O_3SCl$ minus $1\,H_2O$. Das π-Chlorcamphersulfoxyd hat also nach der Bildungsweise und auch nach seinem Verhalten die, dem β-Chlorcamphersulfoxyd entsprechende, umstehende Konstitutionsformel I. Es bildet, wie oben schon erwähnt, ein sehr gut krystallisierendes Phenylhydrazon, das noch Chlor enthält und das normale Phenylhydrazon[3]) des π-Chlorcamphersulfoxyds darstellt. Ihm kommt die Konstitutionsformel III zu. Durch Oxydation mit

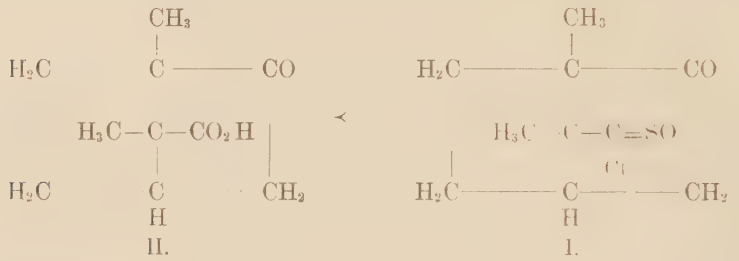
---

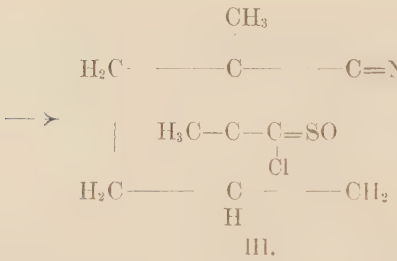
[1]) W. Meyerhoffer, Gleichgewichte der Stereomeren, S. 65 [1906].

[2]) Vergl. Aschan, a. a. O., 525 ff.

[3]) S. unter c.

Kaliumpermanganat in Sodalösung oder mit verdünnter Salpetersäure geht π-Chlorcamphersulfoxyd, ebenso wie β-Chlorcamphersulfoxyd, in eine einbasische Ketonsäure über von der Zusammensetzung $C_{10}H_{14}O_3$ und dem Schmp. 245°. Diese, einstweilen als Isoketopinsäure zu bezeichnende 9-Camphersäure, bildet mit Phenylhydrazin ein Hydrazon, das sich bei ca. 200° zersetzt; sie hat die durch ihre Bildungsweise und Zusammensetzung bewiesene Konstitutionsformel II. Bei der Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf π-Chlorcamphersulfoxyd entsteht, ebenso wie beim β-Chlorcamphersulfoxyd, eine Ketonsäure (Isoketopinsäure) und eine Nitroverbindung, die aber nicht krystallisierte und infolgedessen nicht rein erhalten wurde. Sie verhält sich beim Erhitzen wie β-Dinitrochlorcampher, indem sich dabei Stickoxyde entwickeln, enthält aber auch noch Schwefel. Die von mir dargestellten π-Derivate sind inaktiv, da das verwendete Camphersulfochlorid inaktiv war.



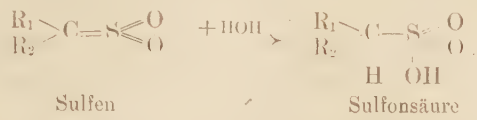


f) Über den Mechanismus der Tertiärbasenreaktion.

Es ist noch zu diskutieren, wie die Wasserabspaltung aus dem Camphersulfochlorid beim Behandeln mit Pyridin zustande kommt. Schenk[1]) nimmt an, daß ein aus dem Camphersulfochlorid durch

[1]) a. a. O. 23.

Salzsäureabspaltung entstehendes hypothetisches Sulfen die Wasserabspaltung bewirkt, indem es durch Wasseraufnahme in Campher-sulfonsäure übergeht, nach dem folgenden Schema:



Sulfen — Sulfonsäure

Um zu sehen, ob man die Wasserabspaltung auch mit anderen wasserentziehenden Mitteln hervorrufen kann, wurde β-Camphersulfochlorid mit Phosphorpentoxyd in Benzol gekocht; jedoch wurde das Camphersulfochlorid dabei unverändert zurückerhalten. Beim Mischen von β-Chlorcamphersulfoxyd mit Phosphorpentoxyd und gelindem Erwärmen trat keine Reaktion ein, während bei stärkerem Erwärmen dabei heftige Reaktion eintrat unter Verkohlung. Beim Schmelzen von Camphersulfochlorid mit trocknem salzsaurem Pyridin findet keine Wasserabspaltung statt. Weiter wurden keine Versuche angestellt, um den Mechanismus der Tertiärbasenreaktion mit Sulfochloriden aufzuklären, da der Schwerpunkt der Arbeit auf die Konstitutionsbestimmung des β-Chlorcamphersulfoxyds und seiner Derivate gelegt wurde, und die oben angeführte Ansicht von Schenk sehr wahrscheinlich ist, da bei der Reaktion zur Hälfte Chlorcamphersulfoxyd[1]) und zur Hälfte camphersulfonsaures Pyridin gebildet wird, während die andere Hälfte des Pyridins als salzsaures Salz wiedergefunden wurde. Die Tertiärbasenreaktion geht nämlich nach folgender Gleichung[1]) vor sich:

2 Mol. Camphersulfochlorid + 2 Mol. Pyridin = 1 Mol. Chlorcampher-sulfoxyd + 1 Mol. camphersulfonsaures Pyridin + 1 Mol. salzsaures Pyridin.

g) Versuche zur Darstellung von 9-Fluorensulfochlorid.

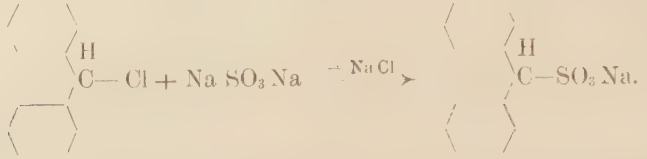
Die Reychlersche Methode zur Darstellung von Camphersulfonsäure wurde auf Fluoren angewendet, um 9-Fluorensulfonsäure zu erhalten. Dabei entstand aber in quantitativer Ausbeute 2-Fluorenmonosulfonsäure[2]), deren Chlorid bei 157—158° schmilzt.

9-Fluorensulfonsaures Natrium erhält man dagegen in geringer Ausbeute, wenn man 9-Chlorfluoren mit konzentrierter Natrium-

[1]) Schenk, a. a. O. 20.

[2]) Privatmitteilung von Hrn. Prof. Dr. Joh. Thiele.

sulfitlösung kocht. Die Reaktion verläuft dabei wahrscheinlich nach folgendem Schema:



Bei dem Versuche, das auf diese Weise dargestellte 9-fluorensulfonsaure Natrium mit Phosphorpentachlorid in das Sulfochlorid umzuwandeln, entwich schweflige Säure, und es entstand ein schwefelfreies Produkt, das anscheinend mit 9-Chlorfluoren identisch ist, da es bei 89° schmilzt und mit 9-Chlorfluoren (Schmp. 92°) keine Schmelzpunktsdepression gibt. Es wurde nicht analysiert, da es schwefelfrei war und infolgedessen für die vorliegende Arbeit keine Bedeutung hatte. Da beim Chlorieren des fluorensulfonsauren Natriums schweflige Säure abgespalten wird, so könnte man vermuten, daß das fluorensulfonsaure Natrium nicht eine eigentliche Sulfogruppe enthielte, sondern einen Ester der schwefligen Säure darstellte, der beim Chlorieren durch die Salzsäure zersetzt würde. Dies scheint aber nicht der Fall zu sein, da die als 9-fluorensulfonsaures Natrium bezeichnete Verbindung sich beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure nicht zersetzt. Die Schwefeldioxydabspaltung beim Chlorieren ist vielmehr ein sekundärer Vorgang, indem sich das zuerst gebildete 9-Fluorensulfochlorid bei der Reaktionstemperatur des Chlorierens unter Schwefeldioxydabspaltung in 9-Chlorfluoren umwandelt. Das 9-fluorensulfonsaure Natrium ist bei 250° noch nicht zersetzt. Es ist leichter in Wasser löslich als das 2-fluorensulfonsaure Natrium und gibt beim Kochen mit methylalkoholischem Kali nicht die Violettfärbung[1]) des 2-fluorensulfonsauren Natriums, sondern eine Gelbbraunfärbung.

Es wurde noch versucht, die Reychlersche Methode auf Fenchon, Menthon, Cyclohexanon und Carvon anzuwenden. Während Cyclohexanon und Carvon dabei angegriffen wurden, blieben Menthon und Fenchon zum größten Teil unverändert. In keinem Falle wurde eine krystallinische Sulfonsäure erhalten, wie beim Campher.

[1]) Privatmitteilung von Hrn. Prof. Dr. Joh. Thiele.

Experimenteller Teil.

1. Darstellung von β-Chlorcamphersulfoxyd.

Das β-Chlorcamphersulfoxyd kann etwas einfacher dargestellt werden als Schenk angibt. In einen mit Steigrohr versehenen Kolben gibt man 35 g trocknes Pyridin und erwärmt auf dem Wasserbade. Dazu gibt man 100 g Camphersulfochlorid in Portionen von 20 g und läßt jedesmal die Reaktion zu Ende gehen. Nachdem man alles eingetragen hat, erwärmt man noch eine Stunde auf dem Wasserbade und verreibt dann die dickflüssige rotbraune Masse in einem Mörser mit der genügenden Menge angesäuerten Wassers. Dabei scheidet sich das Chlorcamphersulfoxyd in fester Form ab. Es wird abfiltriert und mit Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wäscht man mit Wasser und trocknet sie mit Chlorcalcium. Nach dem Abdunsten des Äthers bleibt eine rotbraune, krystallinische Masse zurück, die aus Petroläther (Sdp. 75—80°) umkrystallisiert wird. Schmp. 85°. Ausbeute 25 g.

Das β-Chlorcamphersulfoxyd ist optisch-aktiv.

0.1081 g *d*-β-Chlorcamphersulfoxyd gaben, in 10 ccm Benzol gelöst, bei 1 dm Rohrlänge eine Ablenkung von $\alpha = +0.63°$; dies entspricht $[\alpha]_D = +58.28°$; $[M]_D = +135.5°$.

0.1163 g *l*-β-Chlorcamphersulfoxyd gaben unter den obigen Bedingungen eine Ablenkung von $\alpha = -0.675°$; $[\alpha]_D = -58.40°$; $[M]_D = -135°$.

0.1388 g *d*-β-Chlorcamphersulfoxyd gaben in reinem Chloroform[1]) unter den obigen Bedingungen eine Ablenkung von $\alpha = +1.89°$; $[\alpha]_D = +136.2°$; $[M]_D = -316.7°$.

0.1395 g *l*-β-Chlorcamphersulfoxyd gaben unter diesen Bedingungen eine Ablenkung von $\alpha = -1{,}90°$; $[\alpha]_D = -136.2°$; $[M]_D = -316.8°$.

[1]) Auffallend ist die Abhängigkeit der Drehung vom Lösungsmittel. Vergl. Schenk, a. a. O. 58.

2. Oxydation des β-Chlorcamphersulfoxyds zu Ketopinsäure.

5 g gepulvertes β-Chlorcamphersulfoxyd werden in 50 ccm 10-prozentiger Sodalösung suspendiert und auf dem Wasserbade mit 10 g in heißem Wasser gelöstem Kaliumpermanganat nach und nach versetzt. Dann erwärmt man noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbade und gibt schweflige Säure hinzu, bis die Rotfärbung verschwindet. Darauf filtriert man den Braunstein ab, wäscht mit heißem Wasser nach und äthert das abgekühlte Filtrat nach dem Ansäuern aus. Der Äther wird mit Natriumsulfat getrocknet und mit etwas Tierkohle versetzt. Nach dem Abdunsten des Äthers bleibt krystallinische Ketopinsäure zurück. Diese wird aus wenig Wasser, das mit Tierkohle versetzt ist, umkrystallisiert. Schmp. 234°. Ausbeute ca. 2 g.

3. Isolierung von Ketopinsäure bei Darstellung des Dinitrochlorcamphers.

Schenk[1]) fand als Nebenprodukt bei der Behandlung von β-Chlorcamphersulfoxyd mit verdünnter Salpetersäure, eine Säure, die halogenhaltig sein sollte, aber nicht krystallinisch erhalten wurde. Er analysierte ihr Kupfersalz. Ich vermutete in dieser Säure die Ketopinsäure und konnte sie auf folgende Weise isolieren. Die vom Dinitrochlorcampher abfiltrierte Flüssigkeit wurde auf dem Wasserbade eingedampft, dann wieder Wasser zugegeben und nochmals eingedampft. Der Rückstand wurde in möglichst wenig Sodalösung aufgenommen und filtriert. Das angesäuerte Filtrat wurde zweimal ausgeäthert. Die ätherische Lösung wurde mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdunsten des Äthers verbleibt eine halbfeste Masse, die aus Wasser, das mit Tierkohle versetzt ist, verschiedene Male umkrystallisiert wurde. Die unreine Ketopinsäure fällt bei schnellem Abkühlen ölig aus; man läßt daher langsam erkalten und impft die Lösung (Schmp. 234°). Bei Anwendung von 20 g Chlorcamphersulfoxyd erhält man 6 g Dinitrochlorcampher und ca. 2 g reine Ketopinsäure. Ketopinsäure gibt, am Kupferdraht in der Bunsen-Flamme erhitzt, schwache Grünfärbung. Sie enthält aber kein Halogen, was durch Erhitzen mit rauchender Salpetersäure und Silbernitrat im Bombenrohr auf ca. 200° nachgewiesen wurde. Die nach den beiden obigen Methoden entstehenden Ketopinsäuren sind optisch-aktiv im Sinne des Ausgangsmaterials. Linksdrehende, rechtsdrehende und inaktive Ketopinsäure schmelzen bei 234°[2]).

[1]) a. a. O. 66.

[2]) Gilles und Renwick, Proc. Chem. Soc. 182, 158.

Analyse:

0.1113 g Substanz gaben 0.2686 g CO_2 und 0.0763 g H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{14}O_3$:	Gefunden:
C 65.89	65.82 %
H 7.75	7.67 »

Polarisation: 0.3034 g *d*-Ketopinsäure, in 10 ccm Benzol gelöst, gaben bei 1 dm Rohrlänge und 18° eine Ablenkung von $\alpha = +0.85°$; also $[\alpha]_D = +28.02°$; $[M]_D = +51.0°$.

0.2422 g *l*-Ketopinsäure gaben unter den obigen Verhältnissen einen Ablenkungswinkel von $\alpha = -0.67°$; also $[\alpha]_D = -27.67°$; $[M]_D = -50.32°$.

4. Phenylhydrazon der Ketopinsäure.

Die Phenylhydrazone der *d*- und *l*-Ketopinsäure wurden auf gewöhnliche Weise in verdünnter Essigsäure dargestellt und 3-mal aus verdünnter Essigsäure umkrystallisiert; beide schmelzen bei 150.5°. Das inaktive Phenylhydrazon erhält man durch Umkrystallisieren gleicher Mengen der Antipoden aus verdünnter Essigsäure. Es schmilzt bei 126.5° und gibt keine Schmelzpunktsdepression mit dem Phenylhydrazon der inaktiven, aus Pinenhydrochlorid dargestellten Ketopinsäure, das bei 126° schmilzt.

Analyse:

I. 0.1199 g Substanz gaben 0.3093 g CO_2 und 0.0709 g H_2O.

II. 0.1416 g Substanz gaben 12.75 ccm Stickstoff bei 15.5° und 756 mm Barometerstand.

III. 0.1483 g Substanz gaben 13.6 ccm Stickstoff bei 20° und 760.5 mm Barometerstand.

Berechnet für $C_{16}H_{20}O_2N_2$:	Gefunden:		
	I.	II.	III.
C 70.54	70.35		%
H 7.41	7.37	—	— »
N 10.30	—	10.46,	10.50 »

5. Versuche zur Kohlendioxydabspaltung aus Ketopinsäure (vergl. S. 13).

1. *d*-Ketopinsäure wurde einen Tag mit 10-prozentiger Schwefelsäure am Rückflußkühler gekocht. Danach war kein Camphergeruch wahrzunehmen und beim Erkalten krystallisierte *d*-Ketopinsäure wieder aus. Darauf wurde die Konzentration der Schwefelsäure allmählich auf ca. 40 % erhöht; aber auch nach 3-tägigem Kochen war kein Camphergeruch wahrzunehmen.

2. Die Ketopinsäure wurde mit 10-prozentiger Schwefelsäure im Einschmelzrohr 5 Stunden auf 140° erhitzt. Dabei war der größte Teil der Ketopinsäure unverändert geblieben. Eine geringe Menge eines in Soda unlöslichen Öles war entstanden, das keinen Camphergeruch, sondern einen Geruch zeigte, der auf Zersetzung hindeutete: es wurde nicht fest.

3. *d*-Ketopinsäure wurde mit 10-prozentiger Schwefelsäure auf 220° erhitzt, doch platzte dabei das Rohr. Dieser Versuch wurde einmal in derselben Weise und dann zweimal mit 10-prozentiger Phosphorsäure wiederholt, doch platzten dabei die Rohre bei ca. 215°. Man konnte dabei ebenfalls einen Geruch wahrnehmen, der auf Zersetzung hindeutete.

4. Destillieren über Natronkalk lieferte ein übelriechendes Öl. Weitere Versuche wurden in Ermangelung von Material nicht gemacht, doch zeigen die angeführten schon, daß die Carboxylgruppe ziemlich fest an das tertiäre Kohlenstoffatom 1 gebunden sein muß.

6. Reduktion von β-Chlorcamphersulfoxyd.

β-Chlorcamphersulfoxyd wurde in mit Salzsäuregas gesättigtem Eisessig gelöst und zu der Lösung eine Lösung von Zinnchlorür in mit Salzsäuregas gesättigtem Eisessig im Überschuß zugegeben. Dabei wurde die Lösung zuerst grün und dann gelbbraun. Nach ¾-stündigem Stehen wurde in Wasser gegossen, wobei gelbe Flocken ausfielen. Diese wurden abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Die Substanz enthielt Schwefel, konnte aber nicht umkrystallisiert werden und wurde deshalb nicht analysiert. Bei der Oxydation mit Salpetersäure lieferte sie Ketopinsäure.

7. Behandlung von β-Chlorcamphersulfoxyd mit Wasserdampf.

30 g Chlorcamphersulfoxyd wurden 20 Stunden mit Wasserdampf behandelt. Das Destillat enthielt schweflige Säure und Salzsäure. Im Kühler war eine geringe Menge einer krystallinischen Substanz ausgeschieden, die aus Ligroin umkrystallisiert wurde (Schmp. 118°). Sie erwies sich nach der Analyse als Schwefel.

0.1726 g Substanz gaben 1.2589 g $BaSO_4$, was 100.2 % Schwefel entspricht.

(Krystallinischer Schwefel wurde auch erhalten, nachdem β-Chlorcamphersulfoxyd, das in methylalkoholischem Ammoniak gelöst war, 4 Tage gestanden hatte.)

In dem Destillat wurde keine organische Substanz gefunden, und aus dem braunen Kolbenrückstand konnte kein krystallinischer Körper isoliert werden.

8. Darstellung von β-Dinitrochlorcampher.

Die Vorschrift von Schenk wurde etwas abgeändert und der Dinitrochlorcampher wie folgt dargestellt: 80 ccm konzentrierte Salpetersäure und 50 ccm Wasser wurden in einem Kolben auf dem Wasserbade erwärmt. In die warme Mischung gibt man in kleinen Portionen 20 g Chlorcamphersulfoxyd. Bei jeder Zugabe findet heftige Reaktion statt. Nachdem man alle Substanz eingetragen hat, erwärmt man noch 10 Minuten auf dem Wasserbade und gießt dann in das gleiche Volumen Eiswasser. In der Kälte erstarrt der Dinitrochlorcampher soweit, daß man ihn abfiltrieren kann. Man wäscht ihn mit Sodalösung und dann mit Wasser und krystallisiert aus verdünntem Alkohol mehrmals um. Schmp. 150.5° unter Zersetzung (Schenk 157°)[1]. Ausbeute 6 g. Das Filtrat wird zur Gewinnung von Ketopinsäure, wie oben angegeben, verarbeitet.

Polarisation[2]: 0.1151 g *d*-Dinitrochlorcampher gaben, in 10 ccm Benzol gelöst, bei 1 dm Rohrlänge und 18° einen Ablenkungswinkel von $\alpha = +0.605°$; $[\alpha]_D = +52.56°$: $[M]_D = +145.3°$.

0.1151 g *l*-Dinitrochlorcampher gaben unter den obigen Bedingungen einen Ablenkungswinkel von $\alpha = -0.60°$; $[\alpha]_D = -52.13°$; $[M]_D = -144.0°$.

0.1379 g *d*-Dinitrochlorcampher gaben, in Chloroform gelöst, unter den obigen Verhältnissen einen Ablenkungswinkel von $\alpha = +0.765°$; $[\alpha]_D = +55.47°$: $[M]_D = +153.4°$.

0.1417 g *l*-Dinitrochlorcampher gaben unter denselben Bedingungen einen Ablenkungswinkel von $\alpha = -0.785°$: $[\alpha]_D = -55.40°$: $[M]_D = -153.2°$.

9. Hydrolyse des Dinitrochlorcamphers zu Ketopinsäure.

a) Mit Wasser.

1 g Dinitrochlorcampher wurde mit 10 ccm Wasser im Einschmelzrohr 5 Stunden auf 180° erhitzt. Danach findet man im Rohr ein braunes Öl. Das Wasser enthält Salzsäure und salpetrige Säure. Das Öl wird mit Äther aufgenommen und mit Natrium-

[1]) Hängt von der Schnelligkeit des Erhitzens ab.
[2]) Vergl. Schenk, a. a. O. 65.

sulfat unter Zugabe von Tierkohle getrocknet. Nach dem Abdunsten des Äthers bleibt eine ölige Masse zurück. Diese löst man in heißer Sodalösung, filtriert, säuert an und erhitzt zum Sieden. Dann gibt man Wasser zu, bis sich in der siedenden Flüssigkeit alles aufgelöst hat. Darauf gibt man Tierkohle zu, kocht noch 5 Minuten, filtriert und läßt erkalten. Fällt beim Erkalten die Ketopinsäure ölig oder amorph aus, so verdünnt man, erhitzt wieder zum Sieden und läßt die Flüssigkeit in einem offenen Gefäße bei gewöhnlicher Temperatur 8—14 Tage stehen. Dann krystallisiert die Ketopinsäure allmählich aus. Vorteilhaft impft man. Sie wird aus Wasser umkrystallisiert. Schmp. 234°. Mischprobe 234°.

b) Mit Wasser + $CaCO_3$:

2 g Dinitrochlorcampher wurden mit 2 g Calciumcarbonat und 10 ccm Wasser wie oben erhitzt. Nach dem Ansäuern mit Salzsäure wurde die Ketopinsäure mit Äther aufgenommen und sonst wie oben verfahren. Auch dabei entsteht Ketopinsäure. Schmp. 234°, Mischprobe 234°.

c) Mit Kalkmilch:

2 g Dinitrochlorcampher wurden mit 2 g Calciumhydroxyd und 10 ccm Wasser wie oben erhitzt und danach, wie unter b angegeben, verfahren. Es entsteht hierbei auch Ketopinsäure. Schmp. 234°, Mischprobe 234°. Die nach b und c dargestellte Ketopinsäure läßt sich leichter umkrystallisieren.

10. Reduktion von Dinitrochlorcampher.
Ketopinsäurenitril.

5 g Dinitrochlorcampher wurden allmählich in eine Lösung von 30 g Zinnchlorür in 60 ccm mit Salzsäuregas gesättigtem Eisessig eingetragen. Die Reaktion tritt sofort ein und verläuft unter starker Wärmeentwicklung, die man durch Kühlen mäßigt. Nach beendeter Reaktion wurde abgekühlt und die Flüssigkeit mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt. Es wurde zweimal ausgeäthert und die vereinigten Ätherauszüge zuerst zweimal mit Wasser, dann zweimal mit 10-proz. Natronlauge und zuletzt wieder zweimal mit Wasser gewaschen und mit Calciumchlorid getrocknet. Nach dem Abdunsten des Äthers blieb eine krystallinische, weiße Substanz zurück, die aus Ligroin umkrystallisiert wurde. Schmp. 197—198°. Ausbeute 1.5 g. Die Substanz enthält Stickstoff, aber kein Halogen. Die Analyse kennzeichnete sie als Ketopinsäure-

nitril. *d*- und *l*-Dinitrochlorcampher verhalten sich gleich. Die entstehenden Nitrile sind entgegengesetzt gleich optisch-aktiv.

Analyse:

I. 0.1501 g Substanz gaben bei 22° und 749 mm Barometerstand 11.6 ccm Stickstoff.

II. 0.1503 g Substanz gaben bei 23° und 748 mm Barometerstand 12 ccm Stickstoff.

III. 0.1015 g Substanz gaben 0.2741 g CO_2 und 0.0726 g H_2O.

IV. 0.0878 g Substanz gaben 0.2362 g CO_2 und 0.0624 g H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{13}ON$:		Gefunden:			
		I.	II.	III.	IV.
C	73.62	—	—	73.65	73.40 %
H	7.79	—	—	8.00	7.95 »
N	8.59	8.63	8.85	—	— »

Polarisation: 0.1134 g *d*-Ketopinsäurenitril gaben, in 10 ccm Chloroform gelöst, bei 1 dm Rohrlänge und 18° eine Ablenkung von $\alpha = +0{,}30°$; $[\alpha]_D = +26.45°$; $[M]_D = +43.12°$.

0.1044 g *l*-Ketopinsäurenitril gaben unter denselben Verhältnissen eine Ablenkung von $\alpha = -0.2725°$; $[\alpha]_D = -26.10°$; $[M]_D = -42.55°$.

11. Verseifen von Ketopinsäurenitril.

Ketopinsäurenitril wird 2 Stunden mit 50-proz. Schwefelsäure am Rückflußkühler gekocht. Darauf läßt man erkalten, schüttelt die Flüssigkeit mit Äther aus und wäscht den Äther mit Wasser. Darauf entzieht man dem Äther mit Sodalösung die Ketopinsäure. Die Sodalösung wird abgelassen, angesäuert und ausgeäthert. Der Äther wird zweimal mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und abdestilliert. Dadurch erhält man krystallinische Ketopinsäure, die aus Wasser umkrystallisiert wird. Schmp. 234°, Mischprobe 234°.

12. Darstellung von π-Chlorcamphersulfoxyd.

π-Camphersulfochlorid, dargestellt nach Kipping und Pope[1]), wird in gleicher Weise wie das β-Camphersulfochlorid mit Pyridin behandelt und nach derselben Methode aufgearbeitet. Dabei ent-

[1]) Ch. Soc. 63, 552.

steht das π-Chlorcamphersulfoxyd, das genau so aussieht wie β-Chlorcamphersulfoxyd, aber bei ca. 190° unter Braunfärbung schmilzt. Es ist optisch inaktiv.

Analyse:

I. 0.1547 g Substanz gaben 0.2936 g CO_2 und 0.0804 g H_2O.

II. 0.1941 g Substanz gaben 0.1212 g AgCl und 0.1978 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{10}H_{13}SO_2Cl$:		Gefunden:	
		I.	II.
C	51.58	51.76	— %
H	5.62	5.82	—
S	13.78	—	14.00
Cl	15.24	—	15.46

13. Phenylhydrazon des π-Chlorcamphersulfoxyds.

π-Chlorcamphersulfoxyd wird mit überschüssigem Phenylhydrazin in 50-proz. Essigsäure 1/4 Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Erkalten krystallisiert das Phenylhydrazon in schönen, gelben Nadelbüscheln. Es wird abgesaugt, mit verdünnter Essigsäure und dann mit Wasser gewaschen und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 167—168°.

π-Chlorcamphersulfoxydphenylhydrazon gibt, wenn man es in konzentrierter Schwefelsäure löst und 1 Tropfen Bichromatlösung hinzusetzt, tiefe Violettfärbung.

Analyse:

I. 0.1670 g Substanz gaben bei 22° und 748 mm Barometerstand 13.0 ccm Stickstoff.

II. 0.1703 g Substanz gaben 0.0770 g AgCl und 0.1233 g $BaSO_4$.

Ber für $C_{16}H_{19}SON_2Cl$:		Gefunden:	
		I	II.
N	8.68	8.68	— %
S	9.93	—	9.94 »
Cl	10.98	—	11.18 »

14. Oxydation von π-Chlorcamphersulfoxyd zu Isoketopinsäure.

π-Chlorcamphersulfoxyd wird, wie oben angegeben, mit Kaliumpermanganat in Sodalösung oxydiert und so aufgearbeitet, wie beim β-Chlorcamphersulfoxyd angegeben wurde. So erhält man eine der Ketopinsäure isomere Ketonsäure, die man aus

Wasser umkrystallisiert. Schmp. 245°. Die Ausbeute entspricht auch derjenigen an Ketopinsäure. Die Säure ist inaktiv, weil inaktives π-Chlorcamphersulfoxyd angewendet wurde.

Analyse:

I. 0.1157 g Substanz gaben 0.2788 g CO_2 und 0.0810 g H_2O.
II. 0.1119 g Substanz gaben 0.2698 g CO_2 und 0.0770 g H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{14}O_3$:		Gefunden:	
		I.	II.
C	65.89	65.72	65.76 %
H	7.75	7.83	7.67 »

15. Phenylhydrazon der Isoketopinsäure.

Das Phenylhydrazon wird wie das isomere der Ketopinsäure dargestellt und umkrystallisiert. Es zersetzt sich bei 200° und gibt, in konzentrierter Schwefelsäure gelöst, mit einem Tropfen Bichromatlösung eine tiefviolette bis weinrote Färbung, je nach der Konzentration der Lösung.

Analyse:

0.0975 g Substanz gaben bei 23° und 750 mm Barometerstand 9.2 ccm Stickstoff.

Berechnet für $C_{16}H_{20}O_2N_2$:	Gefunden:
N 10.30	10.49 %

16. Einwirkung von Salpetersäure auf π-Chlorcampher-sulfoxyd.

π-Chlorcamphersulfoxyd löst sich beim Erwärmen in verdünnter Salpetersäure (d = 1.34). Es entwickeln sich beim Kochen Stickoxyddämpfe, jedoch ist die Reaktion nicht so heftig wie beim β-Chlorcamphersulfoxyd. Wie beim β-Chlorcamphersulfoxyd kann man indessen eine Säure (Isoketopinsäure, Schmp. 245°) und ein stickstoffhaltiges Produkt isolieren, das aber nicht krystallinisch und deshalb auch nicht rein erhalten wurde. Es enthielt noch Schwefel und gab bei der Analyse nur 4.73 % bezw. 4.89 % Stickstoff (berechnet für π-Dinitrochlorcampher 10.13 %).

17. Tabelle der polarimetrischen Konstanten der beschriebenen Verbindungen.

Die Messungen wurden bei 18° in 10 ccm Lösungsmittel bei 1 dm Rohrlänge ausgeführt. Das Benzol war über Natrium getrocknet und das Chloroform mit Schwefelsäure und trocknem Kaliumcarbonat gereinigt.

Verbindung	Substanz in g	α Mittelwert aus 8 Bestimmungen	$[\alpha]_D$	$[M]_D$	Lösungsmittel
d-β-Chlorcamphersulfoxyd .	0.1081	0.63	+ 58.28	135.5	Benzol
l-Chlorcamphersulfoxyd . .	0.1163	0.675	— 58.04	135.0	»
d-Chlorcamphersulfoxyd . .	0.1388	1.89	+136.2	316.7	Chloroform
l-Chlorcamphersulfoxyd . .	0.1395	1.90	—136.2	316.8	»
d-Dinitrochlorcampher . .	0.1151	0.605	+ 52 56	145.3	Benzol
l-Dinitrochlorcampher . .	0.1151	0.60	— 52.13	144.1	»
d-Dinitrochlorcampher . .	0.1379	0.765	+ 55.47	153.4	Chloroform
l-Dinitrochlorcampher . .	0.1417	0.785	— 55.40	153.2	»
d-Ketopinsäure	0.3034	0.85	+ 28.02	51.0	Benzol
l-Ketopinsäure	0.2422	0.67	— 27.67	50.32	»
d-Ketopinsäurenitril . .	0.1134	0.30	+ 26.45	43.12	Chloroform
l-Ketopinsäurenitril . . .	0.1044	0.2725	— 26.10	42.55	»
l-β-Camphersulfochlorid . .	0.3324	1.045	— 31.44	78.78	»

18. Versuche zur Darstellung von 9-Fluorensulfochlorid.

a) 1 g Fluorenol wurde mit 20 ccm 40-prozentiger Bisulfitlösung 3 Tage gekocht. Es löste sich nicht und enthielt keinen Schwefel, Schmp. 153°, also Fluorenol.

b) 1 g Fluorenol wurde in Wasser suspendiert und bei Wasserbadtemperatur 10 Stunden Schwefeldioxyd eingeleitet. Das Fluorenol wurde unverändert wiedererhalten. Schmp. 153°.

c) 1 g Fluorenol wurde in 5 ccm flüssigem Schwefeldioxyd (in Eiskochsalzgemisch) gelöst und über Nacht stehen gelassen. Danach war das Schwefeldioxyd verdampft und Fluorenol wurde unverändert wiedererhalten. Schmp. 154°.

d) 1 g 9-Bromfluoren wurde mit gesättigter Natriumsulfitlösung 3 Stunden lang gekocht. Die anfangs ölige Substanz war danach fest geworden und war schwefelfrei. Sie wurde abgesaugt und das Filtrat in heiße, gesättigte Kochsalzlösung gegossen. Beim Abkühlen entstanden feine Krystallnadeln, die sich leicht in Wasser lösten, organischer Natur waren und Schwefel enthielten. Sie lieferten mit Phosphorpentachlorid ein Halogenderivat.

e) Dieser Versuch wurde mit einer größeren Menge von 9-Chlorfluoren wiederholt. 10 g 9-Chlorfluoren (Schmp. 92°), dargestellt durch Lösen von Fluorenol in mit Salzsäuregas gesättigtem Eisessig, wurden mit 50 g Natriumsulfit und 75 ccm Wasser 3 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Die anfangs ölige Sub-

stanz war nach dieser Zeit fest geworden. Das feste Produkt wurde von der noch warmen Flüssigkeit abgesaugt und mit wenig heißem Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen wurde es aus Ligroin umkrystallisiert; es ist schwefelfrei. Ausbeute 6 g. Das Filtrat gießt man in das gleiche Volumen heiße, gesättigte Kochsalzlösung. Beim Erkalten fallen feine Krystallnadeln aus, die man abfiltriert und trocknet. Ausbeute 4.7 g. Sie enthalten Schwefel, wie diejenigen, welche man bei Anwendung von 9-Bromfluoren erhält. In der schwefelhaltigen Substanz vermutete ich das 9-fluorensulfonsaure Natrium und versuchte, durch Mischen mit der gleichen Menge Phosphorpentachlorid das 9-Fluorensulfochlorid darzustellen. Dabei trat sofort lebhafte Gasentwicklung und deutlicher Geruch nach Schwefeldioxyd auf. Das Reaktionsgemisch wurde am folgenden Tage in Eiswasser gegossen und dabei wieder deutlich Geruch nach Schwefeldioxyd wahrgenommen. Es schied sich eine feste Substanz aus, die mit Äther aufgenommen wurde. Der Äther wurde 3-mal mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdunsten des Äthers blieb ein Körper zurück, der aus ca. 50-prozentiger Essigsäure umkrystallisiert wurde (Schmp. 89°). Er löste sich leicht in kaltem Petroläther und erregte dadurch den Verdacht, daß er kein Sulfochlorid sei. Gegen siedende Natronlauge war er beständig. Eine Oxydation nach Carius zeigte keinen Schwefel, aber Halogen an. Der Schwefel war also beim Chlorieren vollständig als Schwefeldioxyd entwichen. Die Substanz gab mit 9-Chlorfluoren keine Schmelzpunktsdepression, ist also wahrscheinlich 9-Chlorfluoren. Schmelzpunkt der Mischprobe 89—90°.

19. Darstellung von 2-Fluorenmonosulfonsäure.

1 Mol. Fluoren wird mit einem Gemisch[1]) von 1 Mol. Schwefelsäure und 2 Mol. Essigsäureanhydrid unter gelindem Erwärmen unter Schütteln gelöst. Darauf gießt man die Flüssigkeit in Wasser, wobei eine klare Lösung entsteht. Beim Versetzen der Lösung mit Natronlauge fällt ein weißer Niederschlag aus, der abfiltriert und aus Wasser umkrystallisiert wird. Er stellt das Natriumsalz einer 2-Fluorenmonosulfonsäure[2]) dar und krystallisiert aus Wasser in glänzenden Blättchen. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Das Chlorid schmilzt bei 157—158°.

[1]) Bl. **1898**, I, 3, 19, 120.

[2]) Privatmitteilung von Hrn. Prof. Joh. Thiele.

Lebenslauf.

Ich bin als Sohn des Kaufmannes Johann Stüsser am 8. Dezember 1886 zu Hellenthal in der Rheinprovinz geboren, besuchte die Volksschule meines Heimatsortes und war bis zum 17. Lebensjahre im Geschäfte meines Vaters tätig. Nach eineinhalbjährigem Studium in Belgien und Cöln wurde ich Ostern 1905 in die Obersekunda der Oberrealschule in M.-Gladbach aufgenommen, wo ich nach 3 Jahren das Reifezeugnis erhielt. Darauf studierte ich 1 Semester in Tübingen, 3 in Bonn, wo ich den anorganischen Teil des Verbandsexamens nebst 3 Ergänzungsprüfungen in Gasanalyse, Elektroanalyse und physikalischer Chemie ablegte, und 6 in Straßburg, wo ich den organischen Teil des Verbandsexamens und das Doktorandum bestand und meine Dissertation ausführte. Das Rigorosum bestand ich am 24. Februar 1913.